

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-117481

(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl.

C08L 27/12
C08F214/18
C08F216/14
C08F216/14
C08F299/00
C08F299/02
C08L 29/10
C09D127/12
C09D129/10

(21)Application number : 03-307241

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1991

(72)Inventor : HIRONO TAKAO
KANBA MOTOI

(54) AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an aq. coating compsn. useful as a coating base capable of giving a coating film excellent in weatherability, stain resistance and water repellency.

CONSTITUTION: A fluorine-contg. copolymer comprising as the indispensable components a polymeric unit(s) based on a fluoroolefin, a polymeric unit(s) based on a macromonomer having a hydrophilic site and a polymeric unit(s) based on a perfluoroalkyl vinyl ether is dispersed in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 31.10.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117481

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G J	9166-4 J		
C 0 8 F 214/18	M K K	9166-4 J		
216/14	M K Y	6904-4 J		
	M K Z	6904-4 J		
299/00	M R N	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-307241	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月28日	(72)発明者	廣野 高生 神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目474番 2 号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	神庭 基 神奈川県川崎市幸区塚越 3 丁目474番 2 号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 水性分散液

(57)【要約】

【目的】耐候性、耐汚染性及び撥水性の優れた塗膜を与える塗料用ベースとして有用な水性塗料用組成物を提供する。

【構成】フルオロオレフィンに基づく重合した単位、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合した単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が、水に分散されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フルオロオレフィンに基づく重合した単位、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合した単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散されている水性分散液。

【請求項2】含フッ素共重合体が、フルオロオレフィンに基づく重合した単位を20～80モル%、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位0.1～25モル%、パーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合した単位を1～50モル%の割合で含有する重合体である請求項1の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体からなる共重合体が室温で有機溶媒に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などフッ素樹脂の有する優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており（例えば特開昭55-44083）、建築などの分野で使用が増大しつつある。

【0003】この一方で、近年大気汚染の観点から親水性有機溶剤の使用に対して規制が行なわれつつあるため、親水性有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する需要が高まっており、フッ素樹脂についても、そのための検討がなされており、官能基をもたないものについては乳化重合で製造できることが報告されている。

（特開昭55-25411）

【0004】また、ヒドロキシル基を有する含フッ素共重合体を乳化重合したものが、特開昭57-34107、特開昭61-231044に記載されている。しかし、これらの方法では、乳化剤及び親水性有機溶剤を併用することを必須としていた。これらの方法では、乳化剤及び親水性有機溶剤のいずれか一方あるいは両方を使用しない場合には、水性分散液が得られなかったり、水性分散液が得られても、極めて機械的・化学的安定性が悪く、保存中に凝集、沈降を起こすという問題があった。

【0005】さらに、これらの方法により得られる水性分散液は造膜性が悪い、また得られる塗膜の耐汚染性が劣る場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解消しようとするものである。即ち、造膜性に優れかつ塗膜の耐水性、耐汚染性の向上された水性分散液を新規に提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、フルオロオレフィンに基づく重合した単位、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合した単位を必須成分とする含フッ素共重合体と水溶性樹脂が水に分散されている水性分散液を提供しようとするものである。

【0008】本発明において、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの炭素数2～4程度のフルオロオレフィンが好ましく採用される。特にパーハロオレフィンが好ましい。

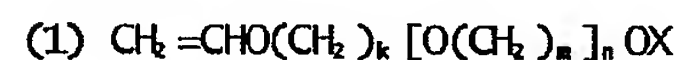
【0009】本発明の水性分散液では、含フッ素共重合体が親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位を有することが重要である。この単位が含フッ素共重合体の必須構成成分として含まれているため、水性分散液の機械的・化学的安定性が改善されるばかりでなく、造膜性、塗膜の耐水性なども向上することができるのである。

【0010】本発明における親水性単位を有するマクロモノマーの、親水性部位とは、親水性基を有する部位、または親水性の結合を有する部位、およびこれらの組合わせからなる部位を表わしている。

【0011】この親水性基は、イオン性、非イオン性、両性およびこれらの組合わせのいずれであってもよいが、上記親水性部位がイオン性の親水性基を有する単位のみからなる場合としては、該水性分散液の化学的安定性に問題があるため好ましくなく、非イオン性または両性の親水性基を有する部位と組合わせるか、親水性の結合を有する部位と組合わせることが望ましい。

【0012】また、マクロモノマーとは片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーのことをいう。すなわち、片末端にラジカル重合性不飽和基を有し、繰返し単位を少なくとも2個有する化合物である。繰返し単位の種類によって異なるが、通常は繰返し単位が100個以下のものが重合性、耐水性などの面から好ましく採用される。

【0013】親水性部位を有するマクロモノマーとして、例えば、



（kは1～10、mは1～4、nは2～20の整数、XはHまたは低級アルキル基である）



（k, m, n, Xは(1)式のものと同様である）



（kは1～10、mは2～20、nは0～20の整数、XはHまたは低級アルキル基であり、オキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位はブロック、ランダムいずれの型で配列されていてもよい）

(4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_k(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OX}$
 (k, m, n, Xは(3)式のものと同様であり、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位はブロック、ランダム
 のいずれの型で配列されていてもよい)

(5) $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{O})_k\text{H}$
 (nは1~10、mは1~10、kは1~30)

などの片末端にラジカル重合性不飽和基を有するポリエーテルポリエステル類などが例示される。

【0014】なかでも、片末端がビニルエーテル型の構造を有するものがフルオロオレフィンとの共重合性に優れているため好ましく採用される。特にポリエーテル鎖部分が、オキシエチレン単位又は、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位からなるものが親水性などに優れているため好ましい。

【0015】また、オキシエチレン単位を少なくとも2個有するものでないと、安定性などの諸性質が達成されない。また、オキシアルキレン単位の数に余りに大きいものは、塗膜の耐水性や耐候性などが悪くなり、好ましくない。

【0016】かかる親水性部位を有するマクロモノマーは、ヒドロキシル基を有するビニルエーテルあるいはアリルエーテルに、ホルムアルデヒド、ジオールを重合させるまたはアルキレンオキサイドあるいはラクトン環を有する化合物を開環重合させるなどの方法により製造することが可能である。

【0017】また、親水性部位を有するマクロモノマーとして、親水性のエチレン性不飽和モノマーがラジカル重合した鎖を有し、末端にビニルエーテルまたはアリルエーテルの如きラジカル重合性不飽和基を有するマクロモノマーであってもよい。

【0018】このようなマクロモノマーは、山下らがPolym. Bull., 5, 335(1981)に述べている方法などにより製造することができる。即ち、縮合可能な官能基を有する開始剤および連鎖移動剤の存在下に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、ついでこの重合体の官能基にグリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルの如き化合物を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法などが例示される。

【0019】このマクロモノマーの製造に用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、多価アルコールのアクリル酸エステル及び多価アル

コールのメタクリル酸エステル及びビニルピロリドンなどがある。

【0020】この他に、共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、N-メチロールアクリルアミド誘導体、アクリル酸エチルカルビトール、アクリル酸メチルトリグリコール、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ブトキシエチルアクリレートなどがある。

【0021】また、このマクロモノマーの製造に用いられる開始剤として4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどがある。

【0022】本発明における含フッ素共重合体は、パーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合した単位を有する。ここで、パーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、 $\text{CF}=\text{CF}_2\text{OR}_f$ で示される化合物が採用される。上式において R_f は、炭素数1~8の直鎖状、分岐状または環状のパーフルオロアルキル基あるいはパーフルオロエーテル基である。具体的には、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ などが例示される。

【0023】その共重合割合は、1~50モル%の範囲が好ましい。1モル%以下では撥水性、撥油性、耐汚染性が十分でなく50モル%以上では顔料の相溶性が得られず好ましくない。また、余りに多量に含まれても、その含有量に見合った耐汚染性が得られず経済的に好ましくない。特に3~20モル%が好ましい。

【0024】本発明における含フッ素共重合体は、上記2種の単位の他にヒドロキシル基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボニル基及びヒドラジン残基から選ばれる反応性基を含有する重合した単位を含んでいてもよい。

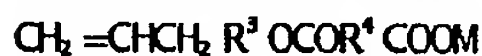
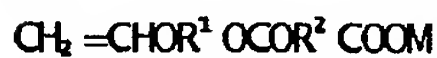
【0025】本発明の水性分散液は、含フッ素共重合体が反応性基を有していても安定性は損なわれない。また、含フッ素共重合体が反応性基を有している場合は、塗料ベースとした時に硬化剤の併用により極めて優れた耐水、耐溶剤性を有する塗膜を得ることができるという利点がある。

【0026】また、ヒドロキシル基を含有する重合した単位は、ヒドロキシル基含有単量体を共重合する方法、または、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する単位を形成させる方法などがある。ここで、ヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエーテルの如きヒドロキシアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートの如きアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルやヒドロキシアルキルビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエステルなどが例示される。

【0027】また、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を含有する単位を形成させる方法としては、重合後加水分解可能なビニルエステル類を共重合させた後、加水分解せしめてヒドロキシル基を形成せしめるという方法などが例示される。

【0028】また、カルボン酸基を含有する重合した単位は、カルボン酸基含有単量体を共重合する方法、ヒドロキシル基を有する重合体に2塩基酸無水物を反応せしめてカルボン酸基を形成する方法がある。

【0029】ここで、カルボン酸基含有単量体としては、



(R^1 、 R^3 は、炭素数2～15のアルキル基、 R^2 、 R^4 は、飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の炭化水素基、 M は、水素、アルカリ金属または窒素を含む化合物である。)などが例示される。

【0030】エポキシ基を含有する重合した単位は、エポキシ基を含有する単量体を共重合することにより導入できる。

【0031】エポキシ基を含有する単量体としては、グルシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類、グルシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類、グルシジルアクリレート、グルシジメタアクリレートなどのエポキシ基含有アルキルアクリレートまたはメタアクリレート類、などが例示される。

【0032】また、カルボニル基は、カルボニル基含有単量体を共重合することにより導入することができ、ヒドラジン残基はカルボニル基含有重合体にジカルボン酸ジヒドラジド(例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド)やヒドラジン水和物をカルボニル基1モルあたり、0.02～1モル量配合し、加熱して反応しめることにより得られる。

【0033】本発明における含フッ素共重合体は、上記単位の他に、これらのと共重合可能な単量体に基づく単位が含まれていてもよい。かかる単量体としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類や、ブタン酸ビニルエステル、オクタン酸ビニルエステルなどのビニルエステル類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などのビニル系化合物、エチルアリルエーテルなどのアリル化合物、アクリル酸ブチルなどのアクリロイル化合物、メタアクリル酸エチルなどのメタアクリロイル化合物など例示される。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類が好ましく採用される。

【0034】ここでオレフィン類としては炭素数2～10

程度のものが好ましく、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類としては、炭素数2～15程度の直鎖状、分岐状あるいは脂環状のアルキル基を有するものが好ましく採用される。

【0035】かかる単量体は炭素に結合した水素の少なくとも一部がフッ素に置換されていてもよい。

【0036】本発明における含フッ素共重合体は、フルオロオレフィンに基づく重合した単位が20～80モル%、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位が0.1～25モル%の割合であることが好ましい。

【0037】フルオロオレフィンに基づく重合した単位が余りに少ないと耐候性が十分に発揮されず、また多すぎると水分散性が極めて悪くなるため好ましくない。特に30～70モル%であることが好ましい。

【0038】また、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位が、少なすぎると水分散性が極めて悪くなり、また多すぎると塗膜の耐候性、耐水性が悪くなるため好ましくない。特に造膜性に極めて優れた効果を達成させるために、この単位が0.3～20モル%の割合で含まれることが好ましい。

【0039】また、反応性基を含有する重合した単位が含まれる場合は、25モル%以下であることが好ましい。この単位の割合が余りに大きいと水分散性が低下し、また塗膜を硬化せしめた時に硬く、脆いものになったり、残存ヒドロキシル基の影響で耐水性が低下したりすることがあつたりすることがあるので好ましくない。

【0040】また、この単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位がヒドロキシル基を有するものを含んでいる場合、その単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位及びヒドロキシル基を含有する重合した単位の両方の計算に含められる。上記フルオロオレフィンに基づく重合した単位及び親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合した単位以外の単位は、0～70モル%であることが好ましい。この単位が多すぎると耐候性が悪くなり、好ましくない。

【0041】本発明の水性分散液は、上記含フッ素共重合体が水に分散されたものである。また、本発明の水性分散液は、通常含フッ素重合体水性分散液で用いられる乳化剤や親水性有機溶剤が存在しなくとも、優れた機械的、化学的安定性を発揮するものである。勿論、乳化剤及び親水性有機溶剤のいずれか一方あるいは両方が添加されていても差し支えない。しかしながら、親水性有機溶剤は溶剤規制があるという点から添加されていないことが好ましい。

【0042】ここで、乳化剤を使用する場合には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性、ノニオン-カチオン型、ノニオン-アニオン型また反応性基をもったものを単独あるいは併用して使用することができる。親水性有機溶剤を使用する場合は安全性の面から20重量%

以下とすることが好ましい。

【0043】本発明の水性分散液は、フルオロオレフィン、親水性部位を有するマクロモノマー及び必要により、他の単量体を水性媒体中、乳化重合することにより製造することができる。乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行なわれる。

【0044】かかる重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩等の過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀等を共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスブチロニトリル等の有機系開始剤が例示される。

【0045】重合開始剤の使用量は、種類、乳化重合条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体 100重量部あたり、0.005 ~ 0.5 重量部程度が好ましく採用される。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

【0046】また、乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。かかるpH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム等の無機塩基及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機塩基類などが例示される。

【0047】pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体 100重量部あたり0.05~2 重量部程度、好ましくは 0.1 ~ 2 重量部程度である。pHの高い方が重合速度が速くなる傾向である。

【0048】また、乳化重合開始温度は主に重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は、0 ~ 100 °C、特に10~90°C程度が好ましく採用される。また、反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は 1~10 0 kg/cm²、特に 2~50kg/cm² 程度を採用するのが望ましい。

【0049】かかる製造方法において、モノマー、溶媒、開始剤等の添加物をそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢等の諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前にホモジナイザー等の攪拌機を用いて前乳化させ、その後開始剤を投下して重合してもよい。また、モノマーを分割してあるいは連続して添加してもよく、その際モノマー組成は異なってもよい。

【0050】本発明の水性分散液は、そのままでも水性

塗料として使用可能であるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤などを混入してもよい。

【0051】着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等の低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の高分子量可塑剤等が挙げられる。

【0052】硬化剤としては、例えばヘキサメチレンイソシアネート三量体等のブロックイソシアネートあるいはその乳化分散体、メチル化メラミン、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミン等のメラミン樹脂、メチル化尿素、ブチル化尿素等の尿素樹脂などを挙げることができる。また、水性分散液の安定性を向上させるためにpH調整剤を添加してもよい。

【0053】

【実施例】以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数は、特に断りのない限り重量部を示すものである。

【0054】実施例

内容積200mlのステンレス製攪拌機付オートクレーブ中に表1に示す組成のエチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、親水性部位を有するマクロモノマー(EOVE-1またはEOVE-2)、イオン交換水、パーフルオロオクタン酸アンモニウム(開始剤)、炭酸カリウム(K₂CO₃)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)、過硫酸アンモニウム(APS)を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを3.5kg/cm²になるよう加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後10mmHgまで脱気して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)またはテトラフルオロエチレン(TFE)及びパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)を仕込み、30°Cで12時間反応を行なった。

【0055】なお、親水性部位を有するマクロモノマーは次の式で示される化合物であり、EOVE-1は数平均分子量約700、EOVE-2は数平均分子量約500のものである。



【0056】上記により得られた水性分散液71部、造膜助剤1.8部、増粘剤0.3部、顔料15.4部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部及び純水10.3部を用いて塗料配合を行なった。なお、造膜助剤はテキサノールCs-12(チッソ製)、増粘剤はレオビスCR(ヘキスト合成製)、顔料は酸化チタン(石原産業製CR-90)、分散剤はディスローラーH-14N(日本乳化剤製)、消泡剤はFSアンチフォーム013B(ダウコーニング製)である。

【0057】

* * 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
CTFE	34.2	30.5		38.0	
TFE			27.9		30.9
PPVE	15.6	27.1	15.0		
EVE	22.1	22.1	10.2	22.1	10.2
CHVE			19.5		19.5
HBVE	1.5	1.5		1.5	
EOVE-1	4.5	4.4		4.5	
EOVE-2			13.6		13.6
PPVE含量 (モル%)	4.7	9.8	5.0	0	0
開始剤	0.35	0.35	0.44	0.35	0.44
K ₂ CO ₃	0.35	0.35	0.44	0.35	0.44
NaHSO ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
APS	0.08	0.08	0.11	0.08	0.11
イオン交換水	66.1	66.1	76.4	66.1	76.4

【0058】上記塗料をアルミニウム板にフィルアブリケータを用いて乾燥膜厚40 μ mになるように塗布し、60℃にて20時間乾燥して試験片を得た。この試験片について耐汚染性及び撥水性の試験を行なった。なお、耐汚染性試験は川崎市において屋外暴露により、初期に対する色差(ΔE)を色差計を用いて測定した。また下※

※段の値は洗浄（水をしみ込ませたガーゼで汚れがガーゼにつかなくなるまで拭く）後の値である。撥水性試験は、水の接触角(deg)を測定した。

【0059】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
耐汚染性	1ヶ月	3. 7	3. 9	4. 1	4. 0	4. 2
		1. 8	1. 9	2. 0	3. 2	3. 4
	3ヶ月	4. 5	4. 3	4. 8	4. 7	4. 9
		2. 1	2. 0	2. 2	3. 5	3. 5
撥水性		9 4	1 0 1	9 2	7 7	7 5

【0060】

【発明の効果】本発明の水性分散液は、耐汚染性及び撥水性の優れた塗料用ベースとして極めて有用であり、ま★

40★た、本発明の水性塗料用組成物により得られる塗膜は耐候性、耐汚染性に優れるという長所を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08F 299/02

C08L 29/10

C09D 127/12

識別記号

MRR

LGZ

PFG

片内整理番号

7442-4J

6904-4J

9166-4J

FI

技術表示箇所

(7)

特開平5-117481

129/10

PFP

6904-4J

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)9月21日

【公開番号】特開平5-117481
 【公開日】平成5年(1993)5月14日
 【年通号数】公開特許公報5-1175
 【出願番号】特願平3-307241
 【国際特許分類第6版】

C08L 27/12 LGJ
 C08F 214/18 MKK
 216/14 MKY
 MKZ
 299/00 MRN
 299/02 MRR
 C08L 29/10 LGZ
 C09D 127/12 PFG
 129/10 PFP

【FI】

C08L 27/12 LGJ
 C08F 214/18 MKK
 216/14 MKY
 MKZ
 299/00 MRN
 299/02 MRR
 C08L 29/10 LGZ
 C09D 127/12 PFG
 129/10 PFP

【手続補正書】
 【提出日】平成10年10月27日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【書類名】明細書
 【発明の名称】水性分散液
 【特許請求の範囲】

【請求項1】フルオロオレフィンに基づく重合単位、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合単位を必須構成成分とする含フッ素共重合体が水に分散されている水性分散液。

【請求項2】含フッ素共重合体が、フルオロオレフィンに基づく重合単位を20～80モル%、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位を0.1～25モル%、パーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合単位を1～50モル%の割合で含有する重合体である請求項1に記載の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル及びその他各種の単量体からなる共重合体が室温で有機溶媒に可溶であり、塗料として用いた場合に透明で高光沢を有し、しかも高耐候性、撥水撥油性、耐汚染性、非粘着性などフッ素樹脂の有する優れた特性を備えた塗膜を与えることが知られており(例えば特開昭55-44083)、建築などの分野で使用が増大しつつある。

【0003】この一方で、近年大気汚染の観点から親水性有機溶剤の使用に対して規制が行なわれつつあるため、親水性有機溶剤を用いない水性塗料や粉体塗料に対する需要が高まっており、フッ素樹脂についても、そのための検討がなされており、官能基をもたないものについては乳化重合で製造できることが報告されている(特開昭55-25411)。

【0004】また、ヒドロキシル基を有する含フッ素共重合体を乳化重合したものが、特開昭57-34107、特開昭61-231044に記載されている。しかし、これらにおいては、乳化剤及び親水性有機溶剤を併用することを必須としていた。これらにおいては、乳化剤及び親水性有機溶剤のいずれか一方または両方を使用しない場合には、水性分散液が得られなかったり、水性分散液が得られても、極めて機械的・化学的安定性が悪く、保存中に凝集、沈降を起こすという問題があった。

【0005】さらに、これらによって得られる水性分散液は造膜性が悪く、また得られる塗膜の耐汚染性が劣る場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解消しようとするものである。即ち、造膜性に優れかつ耐水性、耐汚染性が向上された塗膜を与える水性分散液を新規に提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、フルオロオレフィンに基づく重合単位、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合単位を必須成分とする含フッ素共重合体が水に分散されている水性分散液を提供する。

【0008】本発明において、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンなどの炭素数2～4程度のフルオロオレフィンが好ましく採用される。特にパーハロオレフィンが好ましい。

【0009】本発明の水性分散液では、含フッ素共重合体が親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位を有することが重要である。この単位が含フッ素共重合体の必須構成成分として含まれているため、水性分散液の機械的・化学的安定性が改善されるうえ、造膜性、塗膜の耐水性などを向上させることができる。

【0010】本発明における親水性部位を有するマクロモノマーの、親水性部位とは、親水性基を有する部位、または親水性の結合を有する部位、及びこれらの組合わせからなる部位を表わしている。

【0011】この親水性基は、イオン性、非イオン性、両性及びこれらの組合わせのいずれであってもよいが、上記親水性部位がイオン性の親水性基を有する単位のみからなる場合は、該水性分散液の化学的安定性に問題があるため好ましくなく、非イオン性または両性の親水性基を有する部位と組合わせるか、親水性の結合を有する部位と組合わせることが望ましい。

【0012】また、マクロモノマーとは片末端にラジカル重合性不飽和基を有する低分子量のポリマーまたはオリゴマーのことをいう。すなわち、片末端にラジカル重

合性不飽和基を有し、繰返し単位を少なくとも2個有する化合物である。繰返し単位の種類によって異なるが、通常は繰返し単位が100個以下のものが重合性、耐水性などの面から好ましく採用される。親水性部位を有するマクロモノマーとしては、下記式(1)～(5)のいずれかで表わされるものなどの、片末端にラジカル重合性不飽和基を有するポリエーテルポリエステル類などが例示される。

【0013】

【化1】(1) $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_k[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n\text{OX}$

(2) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_k[\text{O}(\text{CH}_2)_m]_n\text{OX}$

(3) $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_k(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m - (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OX}$

(4) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_k(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m - (\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n\text{OX}$

(5) $\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_k\text{O}(\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{O})_m\text{H}$

【0014】ただし、式(1)及び式(2)において、 k は1～10の整数、 m は1～4の整数、 n は2～20の整数、 X は水素原子または低級アルキル基である。式(3)及び式(4)において、 k は1～10の整数、 m は2～20の整数、 n は0～20の整数、 X は水素原子または低級アルキル基であり、オキシエチレン単位及びオキシプロピレン単位はブロック、ランダム of どの型で配列されていてもよい。式(5)において、 n は1～10の整数、 m は1～10の整数、 k は1～30の整数である。

【0015】なかでも、片末端がビニルエーテル型の構造を有するものがフルオロオレフィンとの共重合性に優れているため好ましく採用される。特にポリエーテル鎖部分が、オキシエチレン単位からなるもの、または、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とからなるものが親水性などに優れているため好ましい。また、オキシエチレン単位を少なくとも2個有するものでないと、安定性などの諸性質が達成されない。また、オキシアルキレン単位の数が多いものは、塗膜の耐水性や耐候性などが悪くなり、好ましくない。

【0016】かかる親水性部位を有するマクロモノマーは、ヒドロキシル基を有するビニルエーテルもしくはアリルエーテルに、ホルムアルデヒド、ジオールを重合させるまたはアルキレンオキシドもしくはラクトン環を有する化合物を開環重合させるなどの方法により製造できる。

【0017】また、親水性部位を有するマクロモノマーとして、親水性のエチレン性不飽和モノマーがラジカル重合した鎖を有し、末端にビニルエーテルまたはアリルエーテルの如きラジカル重合性不飽和基を有するマクロモノマーであってもよい。

【0018】このようなマクロモノマーは、山下らがPolym. Bull., 5, 335(1981)に述べている方法などにより製造することができる。即ち、縮合可能な官能基を有する開始剤及び連鎖移動剤の存在下に親水性基を有するエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより、縮合可能な官能基を有する重合体を製造し、ついでこの重合体の官能基にグリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルの如き化合物を反応させ、末端にラジカル重合性不飽和基を導入する方法などが例示される。

【0019】このマクロモノマーの製造に用いられるエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、多価アルコールのアクリル酸エステル、多価アルコールのメタクリル酸エステル及びビニルピロリドンなどがある。

【0020】この他に、共重合可能なモノマーとして、アクリルアミドとその誘導体、メタクリルアミドとその誘導体、N-メチロールアクリルアミド誘導体、アクリル酸エチルカルビトール、アクリル酸メチルトリグリコール、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、ブトキシエチルアクリレートなどがある。

【0021】また、このマクロモノマーの製造に用いられる開始剤としては4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、過酸化カリウム、過酸化アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイルなどがある。

【0022】本発明における含フッ素共重合体は、パーフルオロアルキルビニルエーテルに基づく重合単位を有する。ここで、パーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ で示される化合物が採用される。上式において R_f は、炭素数1~8の直鎖状、分岐状または環状のパーフルオロアルキル基またはエーテル結合を有するパーフルオロアルキル基である。具体的には、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ などが例示される。

【0023】その共重合割合は、1~50モル%の範囲が好ましい。1モル%未満では撥水性、撥油性、耐汚染性が十分でなく50モル%超では顔料の相溶性が得られず好ましくない。また、余りに多量に含まれても、その含有量に見合った耐汚染性が得られず経済的に好ましくない。特に3~20モル%が好ましい。

【0024】本発明における含フッ素共重合体は、上記2種の単位の他にヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基及びヒドラジン残基から選ばれる反応性基を有する重合単位を含んでいてもよい。

【0025】本発明の水性分散液は、含フッ素共重合体が反応性基を有していても安定性は損なわれない。また、含フッ素共重合体が反応性基を有している場合は、塗料ベースとした際に硬化剤の併用により極めて優れた耐水、耐溶剤性を有する塗膜が得られる利点がある。

【0026】また、ヒドロキシル基を有する重合単位は、ヒドロキシル基含有単量体を共重合する方法、または、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を有する重合単位を形成させる方法などがある。ここで、ヒドロキシル基含有単量体としては、ヒドロキシブチルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ヒドロキシエチルアリルエーテルの如きヒドロキシアルキルアリルエーテル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートの如きアクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などが例示される。

【0027】また、重合体を高分子反応させてヒドロキシル基を有する重合単位を形成させる方法としては、重合後加水分解可能なビニルエステル類を共重合させた後、加水分解せしめてヒドロキシル基を形成せしめるという方法などが例示される。

【0028】また、カルボキシル基を有する重合単位は、カルボキシル基含有単量体を共重合する方法、ヒドロキシル基を有する重合体に2塩基酸無水物を反応せしめてカルボキシル基を形成する方法がある。

【0029】ここで、カルボキシル基含有単量体としては下記式(6)または(7)で表わされるものなどが例示される。



ただし、式(6)及び(7)において、 R^1 、 R^3 は炭素数2~15のアルキル基、 R^2 、 R^4 は飽和または不飽和の直鎖状または環状の炭化水素基、Mは水素原子、アルカリ金属原子または窒素を含む化合物である。

【0030】エポキシ基を有する重合単位は、エポキシ基を有する単量体を共重合することにより導入できる。

【0031】エポキシ基を有する単量体としては、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類、グリシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アルキルアクリレートまたはメタクリレート類、などが例示される。

【0032】また、カルボニル基は、カルボニル基含有単量体を共重合することにより導入でき、ヒドラジン残基はカルボニル基含有重合体にジカルボン酸ジヒドラジ

ド（例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド）やヒドラジン水和物をカルボニル基1モルあたり、0.02～1モル量配合し、加熱して反応しめることにより得られる。

【0033】本発明における含フッ素共重合体は、上記重合単位の他に、これらと共重合可能な単量体に基づく重合単位が含まれていてもよい。かかる単量体としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ブタン酸ビニルエステル、オクタン酸ビニルエステルなどのビニルエステル類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などのビニル系化合物類、エチルアリルエーテルなどのアリル化合物類、アクリル酸ブチルなどのアクリロイル化合物類、メタクリル酸エチルなどのメタクリロイル化合物類など例示される。特に、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類が好ましく採用される。

【0034】ここでオレフィン類としては炭素数2～10程度のものが好ましく、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類としては、炭素数2～15程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有するものが好ましく採用される。

【0035】かかる単量体は炭素に結合した水素の少なくとも一部がフッ素に置換されていてもよい。

【0036】本発明における含フッ素共重合体は、フルオロオレフィンに基づく重合単位が20～80モル%、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位が0.1～25モル%の割合であることが好ましい。

【0037】フルオロオレフィンに基づく重合単位が余りに少ないと耐候性が十分に発揮されず、また多すぎると水分散性が極めて悪くなるため好ましくない。特に30～70モル%であることが好ましい。

【0038】また、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位が少なすぎると水分散性が極めて悪くなり、また多すぎると塗膜の耐候性、耐水性が悪くなるため好ましくない。特に造膜性に極めて優れた効果を達成させるために、この単位が0.3～20モル%の割合で含まれることが好ましい。

【0039】また、反応性基を有する重合単位が含まれる場合は、25モル%以下であることが好ましい。この単位の割合が余りに大きいと水分散性が低下し、また塗膜を硬化せしめた時に硬く、脆いものになったり、残存ヒドロキシ基の影響で耐水性が低下したりすることがあるので好ましくない。

【0040】また、ヒドロキシ基を有する重合単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位がヒドロキシ基を有するものを含んでいる場合、その単位は、親水性部位を有するマクロモノマーに基づく

重合単位及びヒドロキシ基を有する重合単位の両方の計算に含められる。上記フルオロオレフィンに基づく重合単位及び親水性部位を有するマクロモノマーに基づく重合単位以外の単位は、0～70モル%であることが好ましい。この単位が多すぎると耐候性が悪くなり、好ましくない。

【0041】本発明の水性分散液は、上記含フッ素共重合体が水に分散されたものである。また、本発明の水性分散液は、通常含フッ素重合体水性分散液で用いられる乳化剤や親水性有機溶剤が存在しなくとも、優れた機械的、化学的安定性を発揮する。乳化剤及び親水性有機溶剤のいずれか一方または両方が添加されていても支障ないが、親水性有機溶剤は溶剤規制があるという点から添加されていないことが好ましい。

【0042】ここで、乳化剤を使用する場合には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性、ノニオン-カチオン型、ノニオン-アニオン型また反応性基をもったものを単独でまたは併用して使用できる。親水性有機溶剤を使用する場合は安全性の面から20重量%以下とすることが好ましい。

【0043】本発明の水性分散液は、フルオロオレフィン、親水性部位を有するマクロモノマー及び必要により、他の単量体を水性媒体中、乳化重合することにより製造できる。乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に重合開始剤の添加により行なわれる。

【0044】かかる重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を採用できるが、水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には過硫酸アンモニウム塩等の過硫酸塩、過酸化水素またはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀等を共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等の有機系開始剤が例示される。

【0045】重合開始剤の使用量は、種類、乳化重合条件等に応じて適宜変更できるが、通常は乳化重合させるべき単量体100重量部あたり0.005～0.5重量部程度が好ましく採用される。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよく、必要に応じて分割添加してもよい。

【0046】また、乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。かかるpH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウム等の無機塩基及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機塩基類などが例示される。

【0047】pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体

100重量部あたり0.05~2重量部程度、好ましくは0.1~2重量部程度である。pHの高い方が重合速度が速くなる傾向にある。

【0048】また、乳化重合開始温度は主に重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0~100℃、特に10~90℃程度が好ましく採用される。また、反応圧力は、適宜選定できるが、通常は1~100kg/cm²、特に2~50kg/cm²程度を採用するのが望ましい。

【0049】かかる製造方法において、モノマー、溶媒、開始剤等の添加物をそのまま一括仕込みして重合してもよいが、分散粒子の粒子径を小さくして分散液の安定性及び塗膜の光沢等の諸物性を向上させる目的で、重合開始剤を添加する以前にホモジナイザー等の攪拌機を用いて前乳化させ、その後に開始剤を投下して重合してもよい。また、モノマーを分割してまたは連続して添加してもよく、その際モノマー組成は異なってもよい。

【0050】本発明の水性分散液は、そのままでも水性塗料として使用できるが、必要に応じて着色剤、可塑剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、皮バリ防止剤、硬化剤などを混入してもよい。

【0051】着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料などが例示される。可塑剤としては、従来公知のもの、例えばジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等の低分子量可塑剤、ビニル重合体可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の高分子量可塑剤等が挙げられる。

【0052】硬化剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート三量体等のブロックイソシアネートまたはその乳化分散体、メチル化メラミン、メチロール化メラミン樹脂、ブチロール化メラミン樹脂等のメラミン樹脂、メチル化尿素樹脂、ブチル化尿素樹脂等の尿素樹脂などを挙げられる。また、水性分散液の安定性を向上させるためにpH調整剤を添加してもよい。

【0053】

【実施例】以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら

限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数は、特に断りのない限り重量部を示すものである。

【0054】実施例

内容積200mlのステンレス製攪拌機付オートクレーブ中に表1に示す組成(単位:部)のエチルビニルエーテル(EVE)、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、親水性部位を有するマクロモノマー(EOVE-1またはEOVE-2)、イオン交換水、パーフルオロオクタン酸アンモニウム(開始剤)、炭酸カリウム(K₂CO₃)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)、過硫酸アンモニウム(APS)を仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを3.5kg/cm²になるよう加圧し脱気する。この加圧脱気を2回繰り返した後10mmHgまで脱気して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)またはテトラフルオロエチレン(TFE)及びパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)を仕込み、30℃で12時間反応を行なった。なお、親水性部位を有するマクロモノマーは次の式で示される化合物であり、EOVE-1は数平均分子量約700、EOVE-2は数平均分子量約500のものである。

【0055】

【化2】 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

【0056】上記により得られた水性分散液71部、造膜助剤1.8部、増粘剤0.3部、顔料15.4部、分散剤0.8部、消泡剤0.6部及び純水10.3部を用いて塗料配合を行なった。なお、造膜助剤はテキサノールCs-12(チッソ製)、増粘剤はレオビスCR(ヘキスト合成製)、顔料は酸化チタン(石原産業製CR-90)、分散剤はディスロールーH-14N(日本乳化剤製)、消泡剤はFSアンチフォーム013B(ダウコーニング製)である。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
CTFE	34.2	30.5		38.0	
TFE			27.9		30.9
PPVE	15.6	27.1	15.0		
EVE	22.1	22.1	10.2	22.1	10.2
CHVE			19.5		19.5
HBVE	1.5	1.5		1.5	
EOVE-1	4.5	4.4		4.5	
EOVE-2			13.6		13.6
PPVE含量 (モル%)	4.7	9.8	5.0	0	0
開始剤	0.35	0.35	0.44	0.35	0.44
K ₂ CO ₃	0.35	0.35	0.44	0.35	0.44
NaHSO ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
APS	0.08	0.08	0.11	0.08	0.11
イオン交換水	66.1	66.1	76.4	66.1	76.4

【0058】上記塗料をアルミニウム板にフィルムアプリケータを用いて乾燥膜厚40 μ mになるように塗布し、60℃にて20時間乾燥して試験片を得た。この試験片について耐汚染性及び撥水性の試験を行なった。なお、耐汚染性試験は川崎市において屋外暴露により、初期に対する色差(ΔE)を色差計を用いて測定した。ま*

*た下段の値は洗浄（水をしみ込ませたガーゼで汚れがガーゼにつかなくなるまで拭く）後の値である。撥水性試験では、水の接触角(deg)を測定した。

【0059】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
耐汚染性	1ヶ月	3. 7	3. 9	4. 1	4. 0	4. 2
		1. 8	1. 9	2. 0	3. 2	3. 4
	3ヶ月	4. 5	4. 3	4. 8	4. 7	4. 9
		2. 1	2. 0	2. 2	3. 5	3. 5
撥水性		9 4	1 0 1	9 2	7 7	7 5

【0060】

【発明の効果】本発明の水性分散液は、耐汚染性及び撥水性の優れた塗料用ベースとして極めて有用であり、ま

た、本発明の水性塗料用組成物により得られる塗膜は耐候性、耐汚染性に優れるという長所を有する。